

jp11189561/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 2003 JPO  
ACCESSION NUMBER: 1999-189561 JAPIO  
TITLE: PREVENTION OF THERMAL DEGRADATION OF BISPHENOL  
INVENTOR: ITO SATORU; ONO YUZO  
PATENT ASSIGNEE(S): MITSUI CHEM INC  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
***JP 11189561***	A	19990713	Heisei	C07C039-16

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1997-357661 19971225  
ORIGINAL: JP09357661 Heisei  
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1997-357661 19971225  
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1999

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C07C039-16  
SECONDARY: C07C037-88

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for preventing thermal degradation of bisphenol.

SOLUTION: This method for preventing thermal degradation of bisphenol comprises adding 0.05-2 wt.% lactide to the bisphenol. The method for adding the lactide to the bisphenol can be carried out by utilizing a normally well-known mixing method such as a method for adding the lactide to the bisphenol at the finishing time of the reaction step, before or after a removing step of the unreacted phenol, at the time of a bisphenol distillation step, or at the time of a distillation purification step in a hatch type process, and a method for successively adding the lactide to the bisphenol at the outlet of the reaction step, a phenol-removing step, a bisphenol-distilling step, the distillation purification step or the like in a continuous production process.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-189561

(43)公開日 平成11年(1999)7月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 07 C 39/16  
37/88

識別記号

F I

C 07 C 39/16  
37/88

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平9-357661

(22)出願日 平成9年(1997)12月25日

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 伊藤 優

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井化学株式会社内

(72)発明者 小野 有三

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井化学株式会社内

(54)【発明の名称】 ビスフェノールの熱分解防止方法

(57)【要約】

【課題】 ビスフェノールの分解防止方法を提供する。

【解決手段】 ビスフェノールに対し、ラクチド0.05～2重量%を添加することを特徴とするビスフェノールの熱分解防止方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスフェノールにラクチドを0.05～2重量%添加することを特徴とするビスフェノールの熱分解防止方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はビスフェノールの熱分解を防止する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ビスフェノールはポリカーボネート、ポリアリレート、エポキシ等の原料として広く知られている。ビスフェノールはモノフェノール類とアルデヒド類、ケトン類等を酸触媒存在下での反応により得られることが知られている。例えばモノフェノール類としてフェノールを、アルデヒド類としてホルムアルデヒドを反応した場合、生成物はジヒドロキジフェニルメタン（本明細書中ではビスフェノールFと称す）であり、同様にフェノールとケトン類としてアセトンを反応すればジヒドロキシジフェニルプロパン（本明細書中ではビスフェノールAと称す）が得られる。こうした反応で得られたビスフェノールには未反応成分、不純物、高次縮合物等が含まれているため工業的には蒸留操作等により不純物等を分離することで精製を行っている。

【0003】 しかしながら、ビスフェノールは蒸留操作等の高温下では熱および酸化により容易に分解し、この熱分解により新たに生成する不純物、高次縮合物等がビスフェノール中に蓄積することにより、本来の目的である精製効果が阻害される結果となる。生成する不純物等は最終の樹脂製品等の着色、物性低下の原因物質であることは公知である。したがって工業的には蒸留工程でのビスフェノールの熱安定化を図ることにより熱分解を防ぐことが重要な課題である。

【0004】 ビスフェノールの熱分解を防ぐ方法として蒸留時等に防止剤を加え、高温下での熱安定性を図ることが数多く報告、開示されている。例えば特開平2-231444号公報には分解防止剤として乳酸、リンゴ酸、グリセリン酸、またはそれら混合物をビスフェノールに加えることを含んでなる方法が開示されている。本発明者らは、これらの教示に従い、種々実験を行ったが満足を得る結論には至らなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ビスフェノールは、より高温下で分解が著しく促進されるため、蒸留の際に防止剤は留出ビスフェノール中よりも高温下である蒸留缶内ビスフェノール中に多く存在させ、熱分解に因る不純物等の生成を防止しなければならない。かかる観点からすれば、特開平2-231444号公報に記載の防止剤は比較的の沸点が低いこと、及び、一部の防止剤は防止剤自体の分解を伴うため蒸留缶内の濃度が低くなり、結果的に分解防止効果が低減すると考えられる。因みに、

10

20

30

40

50

化学便覧〔日本化学会編、1993年、丸善（株）発行〕によれば乳酸の沸点は119°C/1600Paであり、ラクチドのそれは142°C/1067Paである。リンゴ酸、グリセリン酸は200°Cで分解する。上記問題に鑑み、本発明の目的はビスフェノールの熱分解を防止し、熱分解により生成する不純物の含有量を低減した高純度なビスフェノールを得るために分解防止方法を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ビスフェノールに対し、特定量のラクチドを添加することにより、上記課題が解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

【0007】 即ち、本発明はビスフェノールに対し、ラクチドを0.05～2重量%を添加することを特徴とするビスフェノールの熱分解防止方法である。本発明によれば、ビスフェノールが240°Cの高温にさらされた場合であっても、その熱分解は低位に抑えることができる。通常、ビスフェノールFは、667Pa、240°C程度の条件において、また、ビスフェノールAは、667Pa、200°C程度の条件において蒸留、精製される。従つて、これを蒸留によって精製する際に、本発明を適用することにより、ビスフェノールの熱分解を抑制することが可能である。なお、工業的には所望する精製効果が得られる様、複数の蒸留工程で処理を行うのが一般的である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明におけるビスフェノールとは、ビスフェノールA及びビスフェノールFを意味する。ビスフェノールA（4,4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン）は、例えば、酸性触媒の存在下でフェノールとアセトンを反応することで得られ、異性体、低・高沸成分を若干含んでいる。また、ビスフェノールFは、酸性触媒の存在下でフェノールとホルムアルデヒドを反応することで得られ、その主成分は4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン等の2核体成分、フェノールとホルムアルデヒドがさらにも重結合した3核体以上の成分を含む混合物である。

【0009】 本発明ではビスフェノールの分解防止剤として、グリコール酸の環状2量体であるラクチドが用いられる。ラクチドの添加量はビスフェノールに対して0.05～2重量%である。好ましくは0.1～2重量%であり、さらに好ましくは0.5～1重量%である。0.05重量%以下では熱分解防止の効果が少なく、2重量%を越えると例えば、ビスフェノールFを蒸留する際に低分子フェノール樹脂として有効に利用できる蒸留缶出成分から製造する封止剤用硬化剤、成形材用樹脂、

エポキシ樹脂等の物性に影響を与えるため好ましくない。

【0010】次に、ビスフェノールにラクチドを添加する方法としては、回分式製造法では反応工程終了時、未反応フェノール留去工程前後、ビスフェノール蒸留工程、蒸留精製工程でビスフェノールに添加する方法、連続製造法では反応工程出口、脱フェノール工程、ビスフェノール蒸留工程、蒸留精製工程等でビスフェノールに連続的に添加する方法等、通常公知の混合方法はいずれでも利用できる。

#### 【0011】

【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明する。本発明はこれらの実施例よって限定されるものではない。実施例では、熱分解性はビスフェノールが分解する際に新たに生成するフェノール分の増加量を定量することにより評価した。

##### (1) フェノールの定量方法

測定装置としてガスクロマトグラフィー〔島津(株)GC-14A〕を用い、カラムは、ジーエルサイエンス(株)のUniPort-HPを充填したものを使用した。窒素をキャリアガスとし、毎分70mlをカラムに通気し、カラム温度が150°Cの時点で試料を注入した後、毎分5°Cで昇温しフェノール分を測定した。なお、定量方法は内部標準法とし、内部標準物質としてバラクレゾールを用いた。

#### 【0012】実施例1～3

2核体純度99.6重量%、未反応フェノール5ppmのビスフェノールF 50グラムを窒素雰囲気下、130\*

\*°Cで溶融させ、これにラクチドを第1表に示す量を各添加し、10分間混合した後、室温まで冷却し固形化した。固形化した各試料から各々2グラムをガラス製試験管に採り、次いで試験管内を窒素置換後に管内圧力を266Paに調整し、真空封管とした。この試験管を240°Cに調整したオイルバス中に30分、60分、120分間浸漬した。試料中のフェノール増加量の定量を上記方法により行い、得られた結果を【表1】に示す。

#### 【0013】実施例4

10 2核体純度99.9重量%、未反応フェノール8ppmのビスフェノールA 50グラムを窒素雰囲気下、170°Cで溶融させ、これにラクチドを第1表に示す量を各添加し、10分間混合した後、室温まで冷却し固形化した。固形化した各試料から各々2グラムをガラス製試験管に採り、次いで試験管内を窒素置換後に管内圧力を266Paに調整し、真空封管とした。この試験管を240°Cに調整したオイルバス中に実施例1と同様に浸漬した。試料中のフェノール増加量の定量を上記方法により行い、得られた結果を【表1】に示す。

#### 20 【0014】比較例1～2

ビスフェノールF(比較例1)、または、ビスフェノールA(比較例2)に対しラクチドを無添加とした以外、実施例1と同様な試験を実施した。得られた結果を【表1】に示す。【表1】中でBPFはビスフェノールF、BPAはビスフェノールAを示す。

#### 【0015】

【表1】

	ビスフェノールに対する ラクチドの添加量 (重量%)	加熱経過時間とフェノール含有量(ppm)			
		0分	30分	60分	120分
実施例	1 0.10 (BPF)	5	68	154	341
	2 0.50 (BPF)	5	58	112	247
	3 1.00 (BPF)	5	52	98	175
	4 0.50 (BPA)	8	87	180	421
比較例	1 無添加 (BPF)	5	78	210	513
	2 無添加 (BPA)	8	103	296	749

注> BPFはビスフェノールF、BPAはビスフェノールAを示す。

#### 【0016】

【発明の効果】本発明によれば、ビスフェノールが240°Cの高温にさらされた場合であっても、その熱分解を極めて低位に抑えることができる。本発明を適用して蒸

留等により生成されたビスフェノールを原料として用いることにより、着色がなく、また、優れた特性を有する樹脂が得られる。